

УДК 543.5

## НАЧАЛО ИСТОРИИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ. ПЕРВЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И СЕРИЙНЫЕ СПЕКТРОМЕТРЫ

В. Т. Суриков

Институт химии твердого тела УрО РАН  
620219, Екатеринбург, Первомайская, 91  
surikov@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 18 января 2002 г.

В обзоре подробно рассмотрен начальный период создания оборудования нового метода элементного и изотопного анализа – масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой: от идеи до первых экспериментальных и серийных, предназначенных на продажу, спектрометров. Уточнены истоки, приоритеты, даты и факты. Использованы зарубежные публикации, в том числе воспоминания создателей оборудования и метода.

### Рождение идеи и первая попытка ее реализации

В 1970 г. совещание по маркетингу британского отделения фирмы ARL Ltd. пришло к заключению о необходимости создания нового, более чувствительного и быстрого прибора для многоэлементного анализа твердых образцов, исходя, в качестве прототипа, из малопроизводительного и неудобного масс-спектрометра с искровым источником ионов и фотографической регистрацией спектров.

Решением поставленной задачи занялся Alan L. Gray, глава исследовательского отдела фирмы, по профессии физик. К концу года, на основании литературного поиска, консультаций с университетскими докторами (P. F. Knewstubb из Кембриджа и A. N. Hayhorst из Шеффилда) и личного опыта, A. L. Gray пришел к выводу о возможности создания требуемого прибора. По его мнению, это должен был быть масс-спектрометр с наружным (работающим при атмосферном давлении) плазменным электроразрядным источником ионов и расположенной между ними системы экстракционного плазмоотбора, состоящей из последовательно расположенных вакуумных камер с неодинаковым разрежением. При этом ввод образцов в плазму должен был быть аэрозольным [1].

**Суриков Владимир Трофимович – старший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа Института химии твердого тела УрО РАН.**

**Область научных интересов – спектральные и другие методы элементного анализа различных веществ и материалов, аналитическое приборостроение.**

**Автор 70 научных публикаций и 4 изобретений.**

Соответствующую заявку A. L. Gray передал в патентное ведомство Британии в марте 1971 г. и в октябре 1974 г. получил искомый патент, в котором, по-видимому, впервые была опубликована идея о возможности применения в качестве

наружного масс-спектрометрического источника ионов (наряду с другими) высокочастотной (ВЧ) безэлектродной индуктивно связанной плазмы (ICP) [2]. По цитируемости более известна вторая публикация этой идеи весной 1976 г. в аналогичном патенте США, который A. L. Gray получил по заявке 1974 г. [3].

Проверку осуществимости своего проекта фирма начала в июне 1971 г. в Ливерпульском университете с участием доктора J. L. Moruzzi, который спроектировал и изготовил систему для наружного плазмоотбора, подобную той, что A. N. Hayhurst использовал ранее для масс-спектрометрической диагностики пламен, горящих при атмосферном давлении [1, 4]. В конце 1971 г. эта система стала составной частью опытного образца квадрупольного масс-спектрометра с наружной капиллярно-дуговой плазмой постоянного тока (CAP-MS), работающей при атмосферном давлении и дополненной аэрозольным генератором.

Выбор CAP возможно явился следствием пла-



новой очередности испытаний различных источников ионов, ограниченности выбора готовых к применению технических компонентов, авторского опыта и предпочтений того времени. После доделок и испытаний этот CAP-MS прибор был перевезен на завод фирмы в Luton. Там A.L.Gray, D.Hagger и R.J.Anderson приспособили его для элементного анализа растворов, вводимых в плазму дуги пневмораспылением с предварительным осушением аэрозоля. Полученные результаты были опубликованы в 1974-76 гг. в 6 сообщениях, в том числе в [5, 6] и позже в [1]. Основными выявленными или подтвержденными недостатками капиллярно-дуговой плазмы оказались невысокая газовая температура (~3500 K) и обусловленные ею низкая эффективность ионизации элементов с потенциалами ионизации  $\geq 10$  эВ, сильный матричный эффект, ограниченная эффективность преобразования аэрозоля в аналитический сигнал, криволинейность концентрационных графиков.

Возможное применение вместо CAP микроволновой плазмы (MIP) не сулило существенного превосходства, т.к. ее газовая температура у существующих тогда генераторов была еще ниже (~2000 K). Идея замены CAP на ICP была более привлекательной. Однако, что-то помешало ARL сделать этот кажущийся сегодня необходимым в своей очевидности шаг. Возможно тогда не нашлось достаточных материальных и финансовых ресурсов или уверенности в достижении искомого результата.

В то же время большой интерес к CAP-MS аппарату и возможности его усовершенствования проявил лондонский Институт геологических наук (IGS) в лице P.J.Moor и S.H.U.Bowie (директор). С их помощью в июне 1975 г. был подготовлен и представлен в Европейское Экономическое Сообщество (ЕЕС) совместный исследовательский проект по изучению возможности сочетания индуктивно связанной плазмы с масс-спектрометром (ICP-MS). В октябре того же года проект получил одобрение ЕЕС, но его финансирование, вопреки ожиданиям и к сожалению инициаторов, внезапно было отложено на неопределенное время [1].

Так Британия упустила престижную возможность создания первого в мире масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой.

### Американский проект

История возникновения и развития американского ICP-MS проекта кратко освещена главными участниками событий в немногочислен-

ных публикациях следующим образом [1, 7-10].

В марте 1975 г. первая британская публикация о CAP-MS [5] оказалась в США, в Эймской лаборатории двойного подчинения, принадлежавшей одновременно Министерству энергетики США и химическому факультету университета штата Айова. Там эту статью (в копиях) почти одновременно прочитали профессор Velmer A.Fassel – один из главных создателей атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES) и его аспирант первого года обучения Robert S.Houk, ищущий тему для своей диссертации. Обоим сразу пришла в голову замечательная идея о возможности осуществления масс-спектрометрии ионов, экстрагируемых из индуктивно связанной плазмы. Через 20 минут они уже встретились для обсуждения этой идеи (ставшей темой диссертации названного аспиранта, успешно защищенной им в 1980 г. [11]), путей ее реализации и соответствующего плана работы. Вторым руководителем аспиранта стал профессор Harry J.Svec – крупный специалист по масс-спектрометрии, предоставивший для этой эксклюзивной работы одну из своих лабораторий и творческую поддержку. R.S.Houk взял на себя экспериментальную часть работы. Значительную помощь при этом оказывали ему специалисты лабораторной мастерской T.Johnson, K.Morgan и G.Wells.

Работу начали, опираясь только на собственные ресурсы Эймской лаборатории. Однако, в начале 1976 г. возможности исследователей резко возросли, благодаря обретению щедрой финансовой поддержки Агентства защиты окружающей среды США (EPA) сроком на 5 лет в размере 75000 долларов в год. Такую мощную поддержку организовали чиновники EPA Charles E. Taylor и Charles H. Anderson (именно в его аспирантском прошлом V. A. Fassel дебютировал в качестве научного руководителя), дальновидно и безошибочно оценившие перспективы использования ICP-MS для исследований окружающей среды.

В 1975 г. после первичного литературного обзора по масс-спектрометрии открытых пламен и плазм коллеги приступили к экспериментальному выяснению принципиальной возможности экстракции ионов из индуктивно связанной плазмы и выживаемости конструктивных материалов, взаимодействующих с плазмой. Для этого была изготовлен полый водоохлаждаемый вакуумируемый зонд с расположенным внутри ионным детектором (цилиндр Фарадея), имеющим выход на пикоамперметр. Конец зонда, предназначенный для контакта с плазмой, имел отверстие диаметром 0,05 мм для ожидаемой эк-



стракции ионов. При выполнении соответствующих экспериментов в декабре 1976 г. внутри зонда был зарегистрирован ионный ток положительной полярности, значительно усиливающийся при внесении в плазму аэрозоля щелочных металлов. Так была доказана осуществимость вакуумной экстракции положительно заряженных ионов из ICP, вселившая в исследователей большие надежды на успешную реализацию своего проекта.

В конце 1977 г. R. S. Houk закончил сборку первого в мире экспериментального масс-спектрометра с высокочастотной индуктивно связанной аргоновой плазмой и начал подготовку его испытаний, о чем A. L. Gray был уведомлен личным письмом руководителя американской группы. Британский коллега ответил двухдневным ознакомительным визитом в Эймс в марте 1978 г., во время которого успел оказать полезную помощь в наладке спектрометра. Первые и пока слабые сигналы ионов  $H^+$ ,  $O^+$  и  $Ar^+$  R. S. Houk зарегистрировал на своем приборе 6 июня того же года. Значительный прогресс по улучшению функциональных характеристик прибора был достигнут за несколько недель августа 1978 г. в результате плодотворной экспериментальной работы, которую R. S. Houk и A. L. Gray проделали вместе в ходе второго визита британского физика в Эймс.

Полученная при этом экспериментальная информация легла в основу первой статьи об американском ICP-MS аппарате и его возможностях, поступившей в печать от лица главных исполнителей и остальных причастных лиц в ноябре 1979 г. и опубликованной в *Analytical Chemistry* в декабре 1980 г. [12]. В том же году результаты этой работы были доложены на очередной Питтсбургской конференции [13], а R. S. Houk навестил своего британского соавтора в университете графства Surrey.

Быстрому осуществлению американского проекта помогли не только высокий профессиональный уровень его участников и значительная финансовая поддержка, но и наличие приемлемого ассортимента готовых, серийно выпускаемых необходимых компонентов подходящего назначения из родственных, достаточно продвинутых областей техники, таких как масс-спектрометрия (квадруполи, вакуумные насосы, детекторы) и атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ВЧ генераторы, системы согласования мощности и импеданса, горелки, распылительные системы) с сопутствующими электронными компонентами управления, индикации, диагностики, получения и обработки информации, а также механической арматурой.

Основные части аппарата – немного удлиненная, в сравнении с обычной, плазменная горелка с индуктором (закрытые заземленным экраном), тепловой экран интерфейса, плазмо-вакуумный одноконусный интерфейс, ионная оптика и квадруполь (Uthe Technol. Inc., модель 100C, 1-300 а. е. м.) были расположены в порядке перечисления горизонтально и концентрично на одной оси.

Наружный тепловой экран интерфейса, названный авторами скиммером, представлял собой направленный своей вершиной в сторону плазмы полый тупоугольный водоохлаждаемый конус из нержавеющей стали с большим центральным отверстием. При работе экран нагревался до оранжевого свечения. Интерфейс, названный сэмплером, являлся составной частью стенки спектрометра, отделяющей его вакуумную область от плазмы и окружающей среды, и представлял собой полый медный конус с плоским окончанием, состоящим из молибденового диска диаметром 2 мм и толщиной 0,5 мм, имеющим для плазмоотбора осевое отверстие (апертуру) диаметром и длиной 0,05 мм. Ориентация вершины сэмплера относительно плазмы была такой же, как у теплового экрана. При работе вершина сэмплера нагревалась до красного свечения. Расстояние между вершинами конусов было 2 мм. Пространство между ними не было изолировано от окружающей воздушной среды. Каждый конус имел отдельное заземление через индуктивно-емкостный фильтр для защиты контролирующей и регистрирующей электроники от высокочастотных помех.

Ионная оптика имела 6 управляющих элементов из нержавеющей стали с потенциалами от -200 до -18 В. Первая цилиндрическая линза была выполнена из сетки с ячейками 16 меш для отсоса через нее конденсированных частиц и содержала внутри светонепроницаемый диск диаметром 4,6 мм, блокирующий движение фотонов в сторону детектора. Детектором служил электронный умножитель канального типа, расположенный на выходе из квадруполя со смещением от его оси (для дополнительной защиты от светового излучения). Ионная оптика и квадруполь с детектором (анализатор) были разделены перегородкой с апертурой (внутренний диаметр 3 мм, длина 8 мм) на два отсека, откачиваемых собственными масло-диффузионными насосами, присоединенными через независимые порты, снабженные вакуумными задвижками. Насос анализатора дополнительно имел вымораживающую (жидкий азот) ловушку. Значения вакуума (Па) составляли: в ионной оптике  $5,3 \cdot 10^{-2}$ , в анализаторе  $1,3 \cdot 10^{-4}$ .



Для генерирования плазмы использовали известный по ICP-AES применению, надежный генератор Plasma-Therm HFP-2500D, работающий на частоте 27,12 МГц с мощностью 1 кВт. Расход аргона составил 12 л/мин на плазмообразование и 1 л/мин на транспортирование аэрозоля. Промежуточный поток аргона подавали в горелку только на время поджига плазмы. Спектры регистрировали на бумажной ленте самописца.

Прибор неплохо проявил себя при определении концентрационного соотношения изотопов меди. Но при элементном анализе, несмотря на применение ультразвукового распылителя, десольватации аэрозоля и моносэлементных растворов достигнутые результаты по сегодняшним меркам оказались скромными: пределы обнаружения, оцененные только для 8 элементов, всего лишь 2-60 мкг/л (в 10-100 раз хуже, чем в CAP-MS) и только 3-4 порядка линейности концентрационных графиков. Наблюдаемый дрейф графиков авторы не связывали с эффектом памяти.

Интересной особенностью оказалось аномальное (невозможное для современных приборов) превышение ионной интенсивности оксидов  $^{75}\text{As}^{16}\text{O}^+$  и  $^{89}\text{Y}^{16}\text{O}^+$  над  $^{75}\text{As}^+$  и  $^{89}\text{Y}^+$ , соответственно, что было связано с влиянием замеченного авторами охлажденного граничного динамического газового слоя (ОГДС), возникающего на внешней поверхности сэмплера при его взаимодействии с плазмой. Поэтому пределы обнаружения As и Y авторы определяли по их оксидам.

Повышенный инструментальный фон (30-100 имп/с) прибора авторы объяснили паразитным ультрафиолетовым воздействием на детектор из-за недостаточной эффективности антифотонной защиты от излучения ICP и высвечивания метастабильных атомов аргона внутри вакуумной области.

Главными компонентами спектра холостого раствора (1%  $\text{HNO}_3$ ) были расположенные в области 16-81 а. е. м. 13 пиков положительных однозарядных простых и сложных ионов, состоящих из Ag, O, H и N, и 1 двухзарядный ион ( $^{40}\text{Ar}^{2+}$ ).

Было обнаружено матричное (названное ионизационным) влияние натрия, при содержании которого более 100 мг/л интенсивность спектра определяемых элементов уменьшалась, но в меньшей степени, чем в CAP-MS.

Существенным недостатком прибора оказалось прогрессирующее осаждение твердофазных продуктов взаимодействия анализируемых элементов с плазмой на поверхности рабочего отверстия сэмплера (в результате их конденсации, по мнению авторов), что ухудшало стабильность

плазмоотбора и вызывало электродуговую эрозию сэмплера и скиммера. Полное закупоривание рабочего отверстия сэмплера конденсатом (даже при концентрации элементов не более 150 мг/л) происходило через каждые 8-10 час. После этого приходилось извлекать сэмплер и чистить его водой с помощью ультразвука. Срок жизни плазмоотбирающего отверстия сэмплера составил 50-100 час. Для повышения эффективности работы интерфейса авторы рекомендовали сделать более острым и обтекаемым конец сэмплера и расширить его отверстие, однако последующий эксперимент показал, что увеличение диаметра отверстия до 0,07 мм усиливало его эрозию [14].

### Британский проект

После результативного завершения в 1977 г. лоббирования и согласований вышеупомянутого IGS-ЕЕС ICP-MS проекта, поддержанного также британской урановой программой (PUEE), в начале 1979 г. открылось, наконец, его финансирование. Осуществлением проекта занялись его руководитель A.L.Gray (перешедший в штат химического факультета университета графства Surrey) и Alan R. Date из IGS. Работу выполняли на территории этого университета с использованием оборудования, охотно предоставленного ARL. Начали с переделки имеющегося аппарата CAP-MS в ICP-MS и через 7 месяцев получили первые ожидаемые спектры. Такому успеху немало способствовал опыт, который Gray приобрел не только при работе с CAP-MS, но и во время своих визитов в Эймс.

Первый британский экспериментальный ICP-MS спектрометр отличался от американского следующим. Одноконусный плазмо-вакуумный интерфейс-сэмплер не имел теплового экрана. Плазмоотбирающее отверстие в молибденовом наконечнике сэмплера имело увеличенный до 0,07 мм диаметр (не достаточный для разрушения ОГДС) и длину 0,035 мм. Сэмплер вместе с плазменной горелкой был установлен с отклонением на  $30^\circ$  относительно горизонтальной оси ионной оптики и квадруполя (для защиты детектора от светового излучения плазмы). Во избежание окисления расширяющейся плазмой внутренней поверхности сэмплера была покрыта платиной. Вместо малоэффективного (особенно в области 100-300 а. е. м.) американского квадруполя использовали более совершенный аналог повышенного разрешения (модель 12-12F с префильтром, VG Isotopes Ltd.). Увеличенное время пребывания ионов в этом квадруполье обеспечивало эффективность его ионной фильтрации и



пропускания. Это позволило использовать обычный пневматический перекрестный (угловой с перекрестным взаимодействием жидкости и газа) распылитель с сепарационной камерой двойного прохода и устройством осушения аэрозоля. От перистальтического насоса отказались, т. к. его пульсации ухудшали точность измерений изотопных соотношений. Для регистрации спектров использовали многоканальный анализатор с выходом на самописец, телетайп и магнитную ленту.

Аналитические возможности этого спектрометра оказались более высокими: фон упал до 0-10 имп/с, пределы обнаружения 18 элементов понизились до 0,06-2,0 мкг/л (причем, в случае V и U их определяли по оксидам), а изотопическая чувствительность достигла  $10^6$ .

Однако, плазмоотбирающее отверстие в результате эрозионного износа быстро расширялось (было допустимо до 0,08 мм) и имело короткий срок службы (~25 час). Причиной эрозии авторы считали пинч-разряд, связанный с повышением плотности свободных электронов плазмы в апертуре сэмплера. В числе других недостатков были накопление твердофазных осадков во входной апертуре (вплоть до ее полного закупоривания) при анализе растворов, содержащих более 10 мг/л солей, ограниченный диапазон линейности концентрационных графиков, а также, порождаемые присутствием на сэмплере ОГДС, ионизационное влияние матрицы (большее, чем у американцев) и усложнение спектров мешающими ионами типа  $Ba^{2+}$ ,  $BaO^+$ ,  $BaOH^+$  (несмотря на применение десольватации). Отмечено также падение эффективности пропускания квадрупольного поля на краевых участках диапазона масс.

Для уменьшения спектральных помех авторы рекомендовали: упрощение состава аэрозоля исключением из него воды и других растворителей с помощью предварительной десольватации или применения лазерного, электроразрядного, электротермического испарения образцов; упрощение состава образцов с помощью предварительного избавления от мешающих элементов гидридообразованием (использовали при установлении предела обнаружения мышьяка) или ионным обменом.

Этот этап работы авторы закончили 2 статьями, изданными в 1981 г. [15, 16]. В том же году A.L.Gray снова и довольно долго был гостем Эймской лаборатории [9].

Оба экспериментальных спектрометра выполняли не адиабатический отбор плазмы через очень маленькое отверстие (пиноль – “булавочный прокол”) с большим перепадом давлений по его сторо-

нам, от атмосферного (около плазмы) до  $\sim 5 \cdot 10^{-2}$  Па в ионной оптике с образованием там сверхзвуковой ионной струи. Торможение плазменного потока в узком отверстии сэмплера и теплоотвод через его водоохлаждаемые стенки приводили к образованию охлажденного граничного динамического газового слоя на входной поверхности сэмплера, оказывающего значительное влияние на химический состав, заряд и энергию влетающих в оптику ионов. При этом увеличивалось количество соударений и сопутствующих реакций (нейтрализации, рекомбинации, обмена и изменения зарядов, образования молекул и кластеров) компонентов плазмы между собой и со стенками отверстия, что усложняло спектры и увеличивало отложение твердофазных продуктов в отверстии сэмплера. Получаемые спектры отражали в большей степени состав ОГДС, нежели плазмы.

Достоинствами этого способа плазмоотбора авторы считали образование положительного ионного заряда на входе в сэмплер (в результате опережающей нейтрализации электронов металлом заземленного сэмплера), эффективно экранирующего апертуру от вторичного электрического разряда между плазмой и сэмплером, а также незначительный (~1 эВ) разброс кинетической энергии каждого сорта ионов, способствующий получению более узких спектральных пиков и улучшению квадрупольного разрешения. Однако, вторичный электрический разряд между плазмой и сэмплером (предполагаемый пинч-эффект [15]), возникающий при появлении твердого диэлектрического конденсата в апертуре, уничтожал эти достоинства. Главными препятствиями эффективному рутинному применению этих ICP-MS-спектрометров были слишком быстрые блокирование апертуры сэмплера твердыми осадками и ее электроэрозионный износ, пригодность для анализа только сильно разбавленных растворов [1, 12-16].

### Канадский проект

Привлекательная идея увеличения апертуры сэмплера долго не поддавалась реализации из-за сильного возрастания электроэрозии отверстия. Проблему решили канадские исследователи Donald J. Douglas из SCIEX (Scientific Export Inc. – подразделения MDS Health Group Ltd) и John B. French – профессор из университета при Институте аэрокосмических исследований в Торонто (он же основатель SCIEX, 1974 г.). Это произошло в процессе создания квадрупольного масс-спектрометра для элементного анализа растворов с микроволновой плазмой в качестве внешнего ис-



точника ионов (MIP-MS), выполняемого авторами по контракту с Национальным исследовательским советом Канады в указанном университете в конце 1978 – начале 1979 гг. [1, 9]. Пытаясь обойти известные им от британских и американских коллег рассмотренные выше трудности плазмоотбора, D.J.Douglas и J.B.French нашли подходящую идею в арсенале технических средств формирования газодинамических молекулярных пучков, выпускаемых из зоны с давлением 13.3 Па в высоковакуумный ( $\sim 1 \cdot 10^{-3}$  Па) детекторный отсек через 2 скиммера (направленный навстречу потоку полый конус с осевым отверстием), пространство между которыми имело переходный вакуум  $\sim 0.7$  Па [17].

Для экстракции ионов из MIP-плазмы в спектрометр D.J.Douglas и J.B.French применили аналогичный двухконусный двухапертурный (с увеличенными отверстиями) плазмо-вакуумный интерфейс с собственным межконусным вакуумированием до  $\sim 133$  Па, обеспечивающим ионной струе буферную зону между наружным атмосферным давлением и высоким вакуумом ионной оптики и анализатора. В частности, наружный конус был изготовлен из нержавеющей стали и имел апертуру 0.41 мм. Полученные результаты превзошли ожидания. Эрозия входной апертуры интерфейса и осаждение в ней твердых продуктов взаимодействия аналитов с плазмой практически исчезли. Плазменная струя проходила через интерфейс за  $\sim 10$  мкс без заметного образования ОГДС и ударно-волновых помех с малой вероятностью процессов рекомбинации и образования кластеров. Значительно увеличился срок службы интерфейса. Пределы обнаружения элементов, полученные с ультразвуковым распылителем и осушителем аэрозоля, составили 0.1–1.0 мкг/л, диапазон линейности концентрационных графиков достиг 4–5 порядков. Интенсивность ионного сигнала кадмия не зависела от присутствия натрия при его содержании до 100 мг/л. Бром определяли по его отрицательным ионам. Однако, фон достигал 200–2000 имп/с и имел, по мнению авторов, такое же происхождение, как и в [12]. Сообщение об этой работе авторы направили в *Analytical Chemistry* в июле 1980 г. [18].

Немного позже D.J.Douglas, E.S.K.Quan и R.G.Smith (все из SCIEX) приступили к сборке и испытаниям первого канадского экспериментального квадрупольного ICP-MS спектрометра горизонтально-соосной компоновки со своим новейшим двухконусным откачиваемым интерфейсом. Работу выполняли в рамках предыдущего контракта и на территории того же университе-

та. Перед наружным конусом интерфейса на расстоянии 13 мм они установили дополнительный отдельный никелевый конус (названный скиммером) с осевым отверстием диаметром 7 мм, охлаждаемый водой и служащий тепловым экраном (подобно [12]). Пространство между этим экраном и интерфейсом было открыто для окружающего воздуха. Экран отстоял от горелки на  $\sim 10$  мм, а от ближнего витка индуктора на  $\sim 24$  мм. Из-за большой величины промежутка между экраном и интерфейсом степень охлаждения и смешивания плазмы с воздухом была большой. Но уменьшить этот промежуток было нельзя из-за возникновения электрического разряда между плазмой и интерфейсом, сопровождаемого резким увеличением фотонного фона (до  $10^5$ – $10^6$  имп/с), исключающим возможность записи масс-спектра. Применение микропроцессорной системы и флоппи-дисков позволило увеличить скорость анализа. Со своим маломощным квадруполем TAGA 2000 (Trace Atmospheric Gas Analysis) с помощью пневматического перекрестного распылителя без осушения аэрозоля авторы получили скромные пределы обнаружения (2–50 мкг/л) и ограниченный диапазон линейности концентрационной зависимости (4 порядка), но показали отсутствие матричного влияния алюминия и фосфат-иона (до 1 г/л) на величину ионного сигнала кальция, продемонстрировали практическую пригодность метода и аппарата на примере анализа стандартных образцов низколегированной стали и морских отложений.

Главными достижениями при этом оказались значительное уменьшение эрозии входной апертуры интерфейса и осаждения в ней твердофазных частиц из плазмы, питаемой аэрозолем растворов с содержанием матричных элементов образцов вплоть до 10 г/л, а также (по сравнению с MIP) существенно меньшая подверженность матричному влиянию и более высокая стабильность аналитических сигналов. Эту работу [19] авторы доложили в январе 1982 г. на Зимней конференции по спектроскопии плазмы в США и опубликовали в *Spectrochimica Acta* в 1983 г. одновременно с британскими коллегами, выполнившими аналогичную работу [20]. Вскоре R.S.Houk лично познакомился с канадскими коллегами и их работой во время своего визита в SCIEX, состоявшегося в этот период.

### Создание VG PlasmaQuad

Из публикации [20] следует, что A.L.Gray и A.R.Date быстро отреагировали на канадское достижение [18] и установили двухконусный отка-



чиваемый водоохлаждаемый заземленный интерфейс с собственным внутренним вакуумом ~100 Па на свой ICP-MS спектрометр. Соосные интерфейс и горелка, как и в [15], были установлены под углом к оси квадруполя. От теплового экрана интерфейса отказались. Диаметры осевых отверстий конусов, раздвинутых друг от друга на 10 мм, составляли: у наружного тупоугольного сэмплера 0,4 мм, у внутреннего остроугольного скиммера 1,0 мм. Среди преимуществ этого аппарата авторы отметили значительное ослабление интенсивности ионов термостойких оксидов, увеличение интенсивности аналитических сигналов, отсутствие существенного накопления твердых осадков в отверстиях интерфейса при концентрациях растворенных элементов до 1 г/л, незначительное матричное влияние калия (до 1 г/л) на величину ионного сигнала урана и свинца. Однако, по сравнению с плазмоотбором через ОГДС, несколько увеличился инструментальный фон, изменился спектр кластерных газовых ионов. После этой публикации прекратилась интерфейсная терминологическая путаница: выбранные авторами наименования конусов интерфейса (сэмплер для наружного и скиммер для внутреннего) стали общепринятыми.

В 1982 г. A.L.Gray и A.R.Date "выпрямили" компоновку своего аппарата, расположив горелку, интерфейс, ионную оптику и новый квадруполь (12-12S, VG Analytical Ltd) горизонтально и концентрично на одной оси [21, 22]. Вершинные углы конусов были: у сэмплера 120 и у скиммера 55 градусов. Величина осевых отверстий конусов была такой же, как в [20]. Для изготовления конусов были испытаны никель, медь, никелевый сплав, нержавеющая сталь. Наиболее подходящими и достаточно дешевыми оказались никель и медь, обеспечивающие срок службы изделий не менее 30 часов. Плазмоотбор выполняли при расстоянии между сэмплером и ближним витком индуктора горелки 5-10 мм и с величиной вакуума (Па): в интерфейсе 120-133, в ионной оптике  $2,7 \cdot 10^{-2}$  и в квадруполе  $2,7 \cdot 10^{-4}$ . Работу плазмы обеспечивал генератор Plasma-Therm 2500 (27,12 МГц, 1,0-1,2 кВт) с расходом аргона (л/мин): охлаждающего 12, промежуточного 0, транспортирующего 0,5-0,7.

Первые испытания спектрометра с перекрестным пневматическим распылителем показали значительное ослабление интенсивности ионов  $\text{OH}_3^+$ ,  $\text{Ar}_2^+$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{Ar}_2\text{H}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{O}_2\text{H}^+$ ,  $\text{ThO}^+$  (позволяющее обходиться без десольватации аэрозоля) и уменьшение матричного влияния Na (до 1 г/л) на ионную интенсивность Co. Но при этом произошло ухудшение пределов обнаружения в 2-10

раз и отношения сигнал/фон, уширение спектра кинетической энергии ионов (до 7,5 эВ для Co) и некоторое увеличение доли двухзарядных ионов по сравнению с предыдущими показателями в случае одноконусного интерфейса [15, 16]. Установка светонепроницаемой заслонки ("фотон-стоп") в ионной оптике позволило снизить фон до 10-20 имп/с, остающихся, по мнению авторов, из-за высвечивания возбужденного аргона внутри линз. Дальнейшее совершенствование интерфейса и системы регистрации спектров позволили снизить пределы обнаружения элементов до 0,02-0,7 мкг/л, обеспечить возможность анализа растворов с суммарной концентрацией матричных элементов до 10 г/л и обосновать возможность расширения диапазона линейности концентрационной зависимости, в частности, путем коррекции ее граничных участков [22, 23].

Достигнутые характеристики инструмента уже вызвали практический интерес, поэтому в 1982 г. авторы собрали и передали второй экземпляр спектрометра в Британское геологическое управление (BGS, бывшее ранее Институтом геологических наук) в Лондоне, где он был установлен в 1983 г. [1, 24]. Возможности этого спектрометра были вскоре подтверждены его успешным применением для определения 27 примесных элементов, включая РЗЭ, в международных стандартных образцах вод и силикатных горных пород [24]. При этом наблюдали спектральные сигналы меди и никеля, указывающие на эрозию медного сэмплера и никелевого скиммера. Этот прибор, ставший прототипом первого британского коммерческого ICP-MS спектрометра, прослужил очень долго и в 2001 г. был подарен Британскому Музею Науки.

За развитием ICP-MS, происходящим в вышеуказанных университетских лабораториях США, Британии и Канады, с самого начала внимательно наблюдала компания VG Isotopes Ltd. (подразделение Vacuum Generators Instruments Group), главный производитель британских масс-спектрометров. Еще в 1977 г. Эймскую лабораторию посетил R.D.Craig – главный менеджер VG. В 1982 г. VG сочла, что технический уровень британского экспериментального спектрометра, изготовленного для BGS, уже достаточен для его серийного производства на продажу. По договоренности сторон VG Isotopes Ltd. объявила этот инструмент коммерческим под названием VG Plasma Quad. Это было сделано дважды: сначала на Международной конференции по масс-спектрометрии в Вене летом 1982 г., а затем на Первом национальном симпозиуме по атомной спектроскопии в



Шеффилде, но без публичного показа спектрометра. Первая выставочная демонстрация VG Plasma Quad состоялась в мае 1983 г. в США, в Бостоне, на съезде Американского масс-спектрометрического общества (ASMS) [1]. Годом позже VG Instruments представила его на 35-й Питтсбургской конференции и выставке по аналитической химии и прикладной спектроскопии [25, 26]. Производство спектрометров этой модели продолжалось до ~1987 г.

### 1983 г. в Эймской лаборатории

Дела у американских коллег из Эймской лаборатории в этот период развивались заметно медленнее. В частности, была проделана работа по исследованию особенностей применения индуктивно-связанной плазмы, образуемой из варьруемой смеси аргона и азота, с использованием морально устаревшего одноконусного интерфейса с молибденовой апертурой 0,06 мм. R. S. Houk, V. A. Fassel и присоединившийся к ним A. Montaser сообщили, что добавление  $\geq 15\%$  азота к аргону на ~1000 К охлаждало ионную температуру плазмы (определенную из соотношения  $Cd^+/I^+$ ) и на порядок сокращало общее количество наблюдаемых положительных ионов, кроме азотсодержащих, которых стало больше, и  $Ag^+$ , доля которых оставалась неизменной [27]. К назревшей модернизации своего интерфейса по канадскому типу R. S. Houk приступил только в 1983 г. [9] (по-видимому, после своего визита в SCIEX [10]), но справился с этим достаточно быстро, о чем H. J. Svec сообщил на очередной аналитической конференции в октябре того же года [28].

### Создание SCIEX ELAN 250

Впервые применив двухконусный окачиваемый интерфейс с увеличенными апертурами для ICP-MS, D. J. Douglas, E. S. K. Quan и R. G. Smith обеспечили адиабатический плазмоотбор с улучшенной представительностью, увеличенную ионную пропускаемость интерфейса и уменьшенную твердофазную конденсацию в его апертурах [19]. Однако, между таким интерфейсом и плазмой все-таки сохранялся остаточный вторичный разряд, укорачивающий срок службы конусов интерфейса, увеличивающий фотонный фон и кинетическую энергию ионов, вызывающий уширение спектральных сигналов.

В связи с неудовлетворительным состоянием знаний о природе этого разряда и отсутствием тогда способов его устранения, в 1982 г. D. J. Douglas (поддержанный Национальным исследовательским советом Канады) и J. B. French (поддержан-

ный Исследовательским советом Канады по естественным наукам и технике) организовали и провели новое исследование этой проблемы с использованием своего, частично усовершенствованного экспериментального спектрометра, отличающегося отсутствием теплового экрана интерфейса и видоизмененной ионной оптикой (вместо электростатических линз использовали мини-квадруполь с ВЧ питанием). Публикация результатов этого исследования [29], законченного в конце 1982 г., была задержана авторами на несколько лет до завершения одним из них в 1985 г. патентования (от MDS Health Group Ltd.) в Канаде и США найденных при этом новых технических решений [30, 31].

Проведенные авторами эксперименты дали следующую информацию [29-31].

При изучении роли геометрии сэмплера с отверстием 0,5 мм было установлено, что вероятность образования вторичного разряда для плоского сэмплера была намного ниже, чем для остроконусного, провоцирующего видимую электрическую дугу, по причине образования в первом случае достаточно толстого динамического граничного слоя, становящегося электроизолятором за счет своего охлаждения на поверхности сэмплера.

Вторичный разряд на остроконусном сэмпле удавалось погасить двумя способами: созданием внутри интерфейса атмосферного давления путем прекращения его откачки после механического изолирования от главного вакуумного отсека, или подачей на сэмплер, электрически изолированный от корпуса спектрометра, согласованного по фазе ВЧ потенциала от 2-х виткового кольца, надетого на горелку рядом с индуктором. Это происходило, в первом случае – из-за прекращения разрушения электроизолирующего ОГДС острыми краями апертуры сэмплера, а во втором случае – из-за значительного уменьшения разности ВЧ потенциалов между сэмплером и плазмой.

Измерение амплитуды ВЧ потенциала плазмы (27,12 МГц) в ее центре относительно заземленного сэмплера выполнили с помощью зонда Ленгмюра, изготовленного из термостойкого вольфрамового стержня диаметром 1 мм (срок службы ~15 мин) и подключенного через емкостной делитель напряжения (13:1) к осциллокопу.

Эти измерения использовали для выяснения особенностей работы различных схем ВЧ электропитания индуктора – предыдущей и предложенных авторами. Точнее, речь идет о разных схемах соединения ВЧ генератора с колебательным контуром, состоящим из индуктора и парал-



лельно подключенной к нему цепочки из 2 последовательно соединенных переменных конденсаторов, служащих для согласования импеданса плазмы. В обычной тогда асимметричной схеме питания подключение шин ВЧ генератора к контуру выполняли через общую точку согласующих переменных конденсаторов и заземленный выходной (относительно горелки) конец индуктора. В этом случае амплитудный потенциал достигал 200 В. Причем, величина этого потенциала зависела от расстояния между индуктором и его заземляющей точкой. Дополнительное заземление выходного конца индуктора по наиболее короткому пути сводило к минимуму паразитное индуктивное влияние заземляющего проводника и понижало амплитудный потенциал плазмы до 100 В. Авторы заключили, что передача электрического потенциала от индуктора к плазме происходила посредством существующей между ними паразитной электростатической емкостной связи, а вторичный разряд между плазмой и заземленным интерфейсом по своей сути являлся ВЧ электрической дугой. Предполагаемый ранее пинч-разряд, как электро-газодинамический эффект, сопровождаемый повышением электронной плотности в отверстиях интерфейса, ими не был обнаружен.

Сопутствующие поиски способов устранения вторичного разряда увенчались успехом: были изобретены две эффективные электрические (альтернативные) схемы соединения индуктора с ВЧ генератором [30, 31]. В обоих вариантах реализована идея симметричного противофазного питания концов индуктора энергией ВЧ генератора.

В первом случае индуктор был заземлен в своей середине и получал энергию генератора через одну из его шин, присоединенную к общей точке вышеуказанных согласующих переменных конденсаторов, вторая шина генератора была заземлена.

Во втором случае (требующим более аккуратной настройки) индуктор был подключен параллельно к обеим шинам генератора, а заземление было подключено к общей точке согласующих переменных конденсаторов.

Оба варианта обеспечили снижение амплитудного ВЧ потенциала плазмы с 200 до 13 В за счет взаимоуничтожения равных по амплитуде и противоположных по фазе ВЧ потенциалов, действующих на разных половинах индуктора. Наличие оставшегося потенциала авторы объяснили присутствием в плазме тепловых токов [29-31] и асимметрией плазмы и индуктора [32].

Было достигнуто значительное уменьшение

кинетической энергии ионов и ее разброса. Соответственно улучшилось спектральное разрешение, отбор плазмы стал более представительным, упал уровень интенсивности двухзарядных ионов а также ионов, представляющих состав материала сэмплера, повысилась эффективность использования атомов с высокими потенциалами ионизации, стало возможным значительное увеличение срока службы сэмплера (не менее 500 часов) и применение его апертуры с острыми краями, более эффективно разрушающими ОГДС. Оптимизация геометрии сэмплера (наружный угол при вершине конуса 97 градусов и диаметр апертуры 1,125 мм) обеспечили существенное уменьшение уровня оксидных помех.

Инновационные достижения позволили фирме SCIEX запустить в серийное производство (продолжавшееся до ~1987 г.) коммерческий ICP-масс-спектрометр под названием ELAN (модель 250) и публично продемонстрировать его в марте 1983 г. в США на 34-й Питтсбургской конференции и выставке по аналитической химии и прикладной спектроскопии [1, 32-36]. Это произошло на месяц раньше, чем первая, вышеупомянутая демонстрация VG PlasmaQuad в Бостоне.

С этого времени между фирмами SCIEX и VG, ставшими конкурентами, периодически возникал вопрос об историческом первенстве в отношении появления на рынке вышеуказанных коммерческих спектрометров.

Для правильного ответа на этот вопрос нужны подходящие критерии, в качестве которых можно принять во внимание три возможных варианта: 1 – дата публичного заявления о выпуске нового спектрометра; 2 – дата публичной демонстрации нового спектрометра в эксплуатационном режиме на достаточно представительной и авторитетной выставке (в этом отношении самой крупной и общепризнанной является ежегодная весенняя международная Питтсбургская конференция и выставка по аналитической химии и прикладной спектроскопии, проводимая с 1950 г.); 3 – дата первой продажи нового спектрометра.

Второй критерий, доказывающий большинству заинтересованных специалистов и покупателей действительное наличие готового к рыночной продаже товара, представляется наиболее убедительным и достаточным. По этому критерию обсуждаемое историческое первенство несомненно принадлежит фирме SCIEX и ее спектрометру ELAN 250. Однако, во времени этот исторический выигрыш не столь уж велик.

Более важным представляется инновационный приоритет SCIEX, заключающийся в опе-



режающем осуществлении фирмой важнейших изобретений и внедрений, а именно, двухконусного откачиваемого интерфейса с увеличенными апертурами (сделавшего реальной возможность создания коммерческих ICP-MS спектрометров) и симметричной системы питания индуктора, значительно ослабляющей вторичный разряд между плазмой и интерфейсом.

### Рыночная ситуация

Полной уверенности в достаточном рыночном спросе на первые ELAN 250 у их производителей поначалу не было [32]. Конкуренты из VG, напротив, не сомневались в большом рынке сбыта и минимальном коммерческом риске [37].

Ситуация прояснилась после первых демонстраций спектрометров и публикаций об их возможностях, вызвавших огромный интерес. Поэтому, несмотря на относительно высокую начальную стоимость (ELAN 250 ~155 тыс. долл. США [34]), имеющиеся недостатки и скромные (по сегодняшним меркам) аналитические возможности, постепенно модернизируемые спектрометры обеих фирм относительно быстро нашли своих покупателей, нуждающихся в определении низких содержаний элементов и изотопов для практических и исследовательских целей.

Так, по данным Perkin-Elmer, общее количество проданных ELAN 250 за период 1983-1987 гг. составило 51 экземпляр. Распределение покупателей по странам оказалось следующим: США – 18, Канада – 12, Германия – 9, Китай – 3, Австралия – 2, Швеция – 1, Швейцария – 1, Голландия – 1, Саудовская Аравия – 1, Индия – 1, Индонезия – 1, Тайвань – 1. В частности, Айовский университет, под крышей которого был создан первый ICP-MS экспериментальный спектрометр, при покупке первого коммерческого ICP-MS спектрометра выбрал ELAN 250 и запустил его в эксплуатацию в июне 1985 г. [35, 36]. Эти спектрометры были использованы в то время преимущественно для геологии и экологии, в значительно меньшей степени для атомной, металлургической, полупроводниковой, химической промышленности, медицины, биологии и сельского хозяйства.

Первый серийный VG PlasmaQuad был поставлен британскому Министерству сельскохозяйственного продовольствия и рыболовства только в 1984 г., но к весне 1986 г. их было продано ~40 штук [37].

### Заключение

К 1987-1988 гг. растущий объем технических усовершенствований ELAN 250 и VG PlasmaQuad,

порожденных критикой и запросами потребителей, энтузиазмом и финансовой поддержкой, творческими усилиями и соответствующими исследованиями разработчиков-производителей и активных пользователей, достиг уровня, обеспечившего для SCIEX, объединившейся в 1986-87 гг. с Perkin-Elmer, и VG Elemental (отделения VG Isotopes) возможность выпуска спектрометров нового поколения, но это уже другая история. Переход от юности к возмужанию – так G. Horlick шутливо оценивал состояние ICP-MS того времени, пользуясь известной эволюционной классификацией Шекспира [38].

Основные исторические этапы создания первых ICP-MS спектрометров можно представить следующей краткой хронологической сводкой.

1. Рождение и приоритетная защита идеи ICP-MS спектрометра (A. L. Gray, 1970-74).

2. Экспериментальное доказательство возможности вакуумной экстракции ионов из ICP (R. S. Houk, декабрь 1976).

3. Создание в США первого в мире экспериментального ICP-MS спектрометра с одноконусным плазмоотбирающим интерфейсом и микроскопической апертурой (R. S. Houk, V. A. Fassel, H. J. Svec и A. L. Gray, 1977-78).

4. Создание первого британского экспериментального ICP-MS спектрометра с одноконусным плазмоотбирающим интерфейсом (A. L. Gray и A. R. Date, 1979).

5. Впервые показана эффективность двухконусного вакуумного интерфейса с увеличенными апертурами для экстракции ионов из электроразрядной плазмы (D. J. Douglas и J. B. French, 1979-80).

6. Первая публикация по ICP-MS (R. S. Houk, V. A. Fassel, G. D. Flesh, H. J. Svec, A. L. Gray и C. E. Taylor, декабрь 1980).

7. Создание в Канаде первого в мире экспериментального ICP-MS спектрометра с двухконусным вакуумным интерфейсом и увеличенными плазмоотбирающими апертурами (D. J. Douglas, E. S. K. Quan и R. G. Smith, 1980-81).

8. Создание первого британского экспериментального спектрометра с аналогичным интерфейсом, установленным под углом к оси квадруполя (A. L. Ray и A. R. Date, 1981).

9. Модернизация этого спектрометра (горизонтально-соосная компоновка) и объявление его коммерческим с названием VG PlasmaQuad (1982).

10. Впервые разработан и применен симметричный способ питания индуктора плазменной горелки, сводящий к минимуму остаточный электрический разряд между плазмой и интерфей-



сом (D.J.Douglas и J.B.French, 1982).

11. Объявление модернизированного канадского ICP-MS спектрометра коммерческим с названием SCIEX ELAN и его первая демонстрация на 34-й Питтсбургской конференции и выставке по аналитической химии и прикладной спектроскопии (март 1983).

12. Первая публичная демонстрация VG PlasmaQuad на съезде Американского масс-спектрометрического общества в Бостоне (май 1983).

13. Первая публичная демонстрация VG PlasmaQuad на 35-й Питтсбургской конференции и выставке по аналитической химии и прикладной спектроскопии (март 1984).

Вызывает уважение открытость и взаимопомощь основателей ICP-MS, проявившиеся в период создания первых спектрометров. Выполненные в то время пионерские работы перечислен-

ных авторов не только определили направление дальнейшего инструментального развития ICP-MS вплоть до сегодняшних дней, но и обеспечили широкое применение нового метода, радикально и плодотворно увеличившего возможности тех многочисленных отраслей науки, техники и технологии, где требуется эффективный элементный и изотопный анализ. Все это принесло основателям ICP-MS почетное (возможно еще недостаточно оцененное) место в истории аналитической химии.

Автор выражает благодарность профессорам Р. С. Хоуку (Айовский университет, США) и А. А. Пупышеву (УГТУ-УПИ) за полезную информационную помощь.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 01-03-33177.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Gray A. L. The evolution of the ICP as an ion source for mass spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. 1986. V.1. P.403-405.
2. Gray A. L. Improvements in and methods of and apparatus for analysing mixtures // Patent GB1371104. 1974. H01J 37/08.
3. Gray A. L. Methods and apparatus for analyzing mixtures // Patent US3944826. 1976. H01J 39/34.
4. Date A. R., Gray A. L. Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry. Glasgow: Blackie&Son Ltd. 1989. 254 P.
5. Gray A. L. Plasma sampling mass spectrometry for trace analysis of solutions // Anal. Chem. 1975. V. 47, №3. P.600-601.
6. Gray A. L. Mass-spectrometric analysis of solutions using an atmospheric pressure ion source // Analyst. 1975. V.100, № 1190. P.289-299.
7. Fassel V.A. "There must be an easier way": some reminiscences // Spectrochim. Acta. Part B. 1985. V.40, № 10-12. P.1281-1292.
8. Houk R. S. Studying with Velmer Fassel – the later years // Spectrochim. Acta. Part B. 2001. V.56, №7. P.1047-1050.
9. Houk R. S. Atomic spectrometry viewpoint // J. Anal. At. Spectrom. 1993. V. 8. P. 2N-6N.
10. Houk R. S. Inductively coupled plasma-mass spectrometry and the European discovery of America // J. Chem. Education. 2000. V. 77, № 5. P. 598-607.
11. Houk R. S. An ICP as an ion source for the determination of trace elements in solution by mass spectrometry. Ph. D. Dissertation. Iowa State University. Ames. IA. 1980.
12. Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements / R. S. Houk, V. A. Fassel, G. D. Flesch, H. J. Svec, A. L. Gray, C. E. Taylor // Anal. Chem. 1980. V. 52, № 14. P. 2283-2289.
13. Houk R. S., Fassel V. A., Svec H. J. Inductively coupled plasma mass spectrometry: physical principles and recent results // Abstr. Pap. Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc., Atlantic City, N.Y., 1980. Pittsburgh., Pa. 1980. P. 553.
14. Houk R. S., Fassel V. A., Svec H. J. Inductively coupled plasma-mass spectrometry: sample introduction, ionization and analytical results // Dynamic Mass Spectrom. London. 1981. V. 6. Chapt. 19. P. 234-251.
15. Date A.L., Gray A. R. Plasma source mass spectrometry using an inductively coupled plasma and a high resolution quadrupole mass filter // Analyst. 1981. V. 106, № 1269. P.1255-1267.
16. Gray A. L., Date A. R. The use of an inductively coupled plasma as an ion source for aqueous solution samples // Dynamic Mass Spectrom. London. 1981. V.6. Chapt.20. P.252.
17. Campargue R. High intensity supersonic molecular beam apparatus // The Review Sci. Instrum. 1964. V.35, №1. P.111-112.
18. Douglas D. J., French J. B. Elemental analysis with a microwave-induced plasma/quadrupole mass spectrometer system // Anal. Chem. 1981. V. 53, № 1. P. 37-41.
19. Douglas D.J., Quan E.S.K., Smith R.G. Elemental analysis with an atmospheric pressure plasma (MIP, ICP)/quadrupole mass spectrometer system // Spectrochim. Acta. Part B. 1983. V.38, №1/2. P.39-48.
20. Date A. R., Gray A. L. Progress in plasma source mass spectrometry. // Spectrochim. Acta. Part B. 1983. V. 38, № 1/2. P. 29-37.
21. Date A. R., Gray A. L. Development progress in plasma source mass spectrometry // Analyst. 1983. V. 108, № 1283. P. 159-165.



22. Gray A.L., Date A.R. Inductively coupled plasma source mass spectrometry using continuum flow ion extraction // *Analyst*. 1983. V.108, № 1290. P.1033-1050.
23. Gray A.L. The ICP as an ion source – origins, achievements and prospects // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1985. V.40, № 10-12. P.1525-1537.
24. Date A. R., Gray A. R. Determination of trace elements in geological samples by inductively coupled plasma source mass spectrometry // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1985. V.40, № 1/2. P.115-122.
25. VG Instruments debuts ICP/MS // *Anal. Chem.* 1984. V.56, № 7. P.801A-802A.
26. Priddle D.W. The pick of Pittcon. Preview. Speed, accuracy, resolution extend instruments frontiers // *Can. Res.* 1984. V.17, № 3. P.25, 27-28, 45.
27. Houk R.S., Motaser A., Fassel V.A. Mass spectra and ionization temperatures in an argon-nitrogen inductively coupled plasma // *Appl. Spectrosc.* 1983. V.37, № 5. P.425-428.
28. Svec H.J. Some advances in inorganic analytical mass spectrometry // *Analyt. Spectrosc. Proc. 26<sup>th</sup> Conf. Analyt. Chem. in Energy Technology*. Knoxville, TN, 11-13 Oct. 1983. Elsevier. 1984. V.19. P.89-101.
29. Douglas D.J., French J.B. An improved interface for inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) // *Spectrochim. Acta. Part B*. 1986. V.41, №3. P.197-204.
30. Douglas D.J. Method and apparatus for sampling a plasma into a vacuum chamber // Patent CA1189201. 1985. G01N 30/72, H05H 1/00.
31. Douglas D.J. Method and apparatus for sampling a plasma into a vacuum chamber // Patent US4501965. 1985. H01J 49/04, H01J 49/26.
32. Douglas D.J. Some current perspectives on ICP-MS // *Canadian J. Spectrosc.* 1989. V.34, № 2. P.38-49.
33. 34<sup>th</sup> Pittsburgh Conf. and Exp. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Atlantic City, N.Y. 7-12 March 1983 // *ICP Inf. Newslett.* 1983. V. 8, № 8. P. 460-469.
34. Maugh II T.H. The 1983 Pittsburgh Conference: a special instrumentation report. Quadrupoles appear in new instruments // *Science*. 1983. V. 220, № 4593. P.178-179.
35. Houk R. S. Mass spectrometry of inductively coupled plasmas // *Anal. Chem.* 1986. V. 58, №1. P.97A-105A.
36. Houk R. S., Thompson J. J. Inductively coupled plasma mass spectrometry // *Mass Spectrometry Reviews*. 1988. V.7. P.425-461.
37. Cantle J. E. Inductively coupled plasma-mass spectrometry: the manufacturer's view // *Anal. Proceed.* 1987. V.24. P.10.
38. Horlick G. Inductively coupled plasma mass spectrometry: has it matured already? // *J. Anal. At. Spectrom.* 1994. V.9. P.593-597.

\* \* \* \* \*

---

**THE BEGINNING OF THE HISTORY OF INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY. FIRST EXPERIMENTAL AND SERIAL SPECTROMETERS.**

V.T.Surikov

*The review is concerned with early period of creating instruments for new method for analysis of elements and isotopes – inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS): from the idea to the first experimental and serial (commercial) spectrometers. The origins, priorities, dates and facts have been refined. The foreign publications on ICP-MS including some reminiscences of ICP-MS originators were used.*

---